



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **312828**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁷ C 04 B 38/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19970867	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	1997.02.26	søknadsnummer	1995.08.17, PCT/EP95/03275
(24) Løpedag	1995.08.17	(85) Videreføringsdag	1997.02.26
(41) Alm. tilgj.	1997.02.26	(30) Prioritet	1994.08.29, DE, 4430669
(45) Meddelt dato	2002.07.08		
(71) Patenthaver	Cabot Corp, Billerica, Boston, MA 02109, US		
(72) Oppfinner	Dierk Frank, Hofheim, DE		
	Birgit Kessler, Frankfurt am Main, DE		
	Andreas Zimmermann, Griesheim, DE		
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo		

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for fremstilling av fiberforsterkende xerogeler samt anvendelse derav**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Det er beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av modifiserte, fiberforsterkede xerogeler med porøsiteter større enn 60 % og tettheter for xerogelmatriksen under 0,6 g/cm³, såvel som deres anvendelse som varmeisolasjonsmateriale.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av modifiserte, fiberforsterkede xerogeler med porøsiteter større enn 60 % og tettheter under 0,6 g/cm³, i det følgende betegnet "fiberforsterkede xerogeler", samt deres anvendelse.

- 5 Xerogeler med porøsiteter over 60 % og tettheter under 0,6 g/cm³ oppviser på samme måte som overkritisk tørkede xerogeler, på grunn av den meget lave tettheten og høye porøsiteten, en meget lav varmeledningsevne. Den høye porøsiteten fører imidlertid også til lav mekanisk stabilitet såvel av gelen hvorfra xerogelen tørkes, som også av xerogelen.

10

- Aerogeler i vid forstand, det vil si i forstand "gel med luft som dispersjonsmiddel" fremstilles ved tørking av en egnet gel. Under begrepet "aerogel" i denne forstand faller aerogeler i trangere forstand, xerogeler og kryogeler. Derved betegnes en tørket gel som aerogel i trangere forstand når væsken av gelen ved temperaturer over den kritiske
15 temperaturen og med utgangspunkt fra trykk over det kritiske trykket overveiende fjernes. Dersom væsken av gelen derimot fjernes underkritisk, eksempelvis under dannelse av en væske-damp-grensefase, så betegnes den dannede gelen som xerogel.

- Ved tørking av konvensjonelle geler opptrer ved kapillarkrefter meget høye spenninger, som i forbindelse med den lave stabiliteten av det høyporøse gitteret fører til sammenfall ved tørkingen. Det kapillartrykket P_c som oppstår under tørkingen bestemmes ved overflatespenningen γ_{LV} for overflaten mellom porevæsken 2 og dens damp 4, kontaktvinkelen θ mellom væskemenisken og poreveggen 3 og radius r av poren 1 (fig. 1):

25

$$P_c = - \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r}$$

30

Sammenfallet lar seg unngå når gelen tørkes overkritisk, som f.eks. beskrevet i EP-A-0382310, EP-A-001818955 og US-A-4610863, og dermed reduseres overflatespenningen γ_{LV} til 0. De derved fremstilte aerogelene er imidlertid mekanisk ikke meget stabile.

35

Den mekaniske stabiliteten lar seg imidlertid forbedre ved en fiberforsterkning av aerogelen, som bekrevet i WO 93/06044. Den i WO 93/06044 omtalte fremstillingsfremgangsmåten krever imidlertid, ved nødvendigheten av den overkritiske tørkingen, en betydelig grad av teknisk kompleksitet. Derved må for tørkingen av en gel fra en

alkohol, f.eks. metanol, temperaturer fra 250 til 260°C og trykk mellom 9,7 og 15,9 mPa anvendes.

I DE-A-4342548 og WO 94/25149 beskrives fremgangsmåter for fremstilling av aerogeler med tettheter under 0,3 g/cm³ og porøsiteter over 60 %, som overflødiggjør den overkritiske tørkingen av geler. Derved modifiseres gelene ved behandling av den indre overflaten, f.eks. ved silylering i tilfelle SiO₂-xerogeler på en slik måte at de kan tørkes i luft uten å falle sammen. De derved fremstilte xerogelene er imidlertid heller ikke meget stabile og brytes lett opp.

Oppgaven er følgelig å finne en fremgangsmåte for fremstilling av mekanisk stabile xerogeler med porøsiteter over 60 % og tettheter av xerogelmatriksen under 0,6 g/cm³, som unngår de ovenfor omtalte ulempene. Det er nå funnet at man kan fremstille mekanisk stabile xerogeler når man før, henholdsvis ved, dannelsen av gelen i egnet form og mengde innfører fibre i solen, poreoverflaten av den derav fremstilte gelen modifiseres i egnet form, og det tørkes deretter under underkritiske betingelser. De oppnådde produktene betegnes i det følgende som "fiberforsterkede xerogeler".

Gjenstand for oppfinnelsen er en fremgangsmåte for fremstilling av fiberforsterkede xerogeler med porøsiteter større enn 60 volum-% og tettheter av xerogelmatriksen mindre enn 0,6 g/cm³, kjennetegnet ved at

- a) det fremstilles en sol,
- b) solen tilsettes fibrer,
- c) den i b) oppnådde solen overføres til en gel,
- d) eventuelt utbyttes den i gelen inneholdte væsken,
- e) gelen omsettes med ett eller flere overflatemodifiserende stoffer på en slik måte at en så stor andel av overflategruppene av gelen erstattes med grupper av det overflatemodifiserte stoffet at en ytterligere kondensasjon mellom overflategruppene på forskjellige poreoverflater undertrykkes i stor grad og/eller ved endring av kontaktvinkelen mellom poreoverflate og væske hvorfra det tørkes reduseres kapillarkreftene,
- f) eventuelt byttes den i gelen inneholdte væsken ut og
- g) den resulterende gelen tørkes ved en temperatur under den kritiske temperaturen for den i gelen inneholdte væsken, og et trykk på 0,001 bar inntil damptrykket for denne væsken ved denne temperaturen.

Som utgangsmaterialer tjener for sol-gel-teknikken egnede Si- og Al-forbindelser (C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, kap. 2 og 3) som f.eks. Si-, Al-alkoksyder eller vannglass samt slike på basis av organiske stoffer, som f.eks. melamin-formaldehydkondensater (US-A-5086085) eller resorcinformaldehydkondensater (US-A-4873219). De kan også være basert på blandinger av de ovenfor nevnte materialene. Videre kan solen bestå av partikulært eller kolloidalt Si- eller Al-oksyd. Fortrinnsvis anvendes Si-forbindelser, spesielt vannglass.

Solpartikkelen bærer på overflaten funksjonelle grupper som er i stand til kondensasjon. Disse gruppene betegnes i det følgende overflategrupper. Typisk bærer solpartikler av Si- eller Al-forbindelser hydrofile hydroksylgrupper (OH). Betinget av fremstillingen kan det også fremdeles foreligge rester av alkoksygrupper (OR) når alkoksyder anvendes som utgangsmaterialer (C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, kap. 10).

Ved de til solen tilsatte fibrene kan det dreie seg om enkelte fibrer, fibermatter eller -florstoffer. Tilsatsen av fibrene kan spesielt i tilfelle enkeltfibrer også foregå under geldannelsen, når solen allerede har oppnådd en høy viskositet, men fremdeles ikke er fast.

Overføringen av solen til en gel kan f.eks. foregå ved hydrolyse og kondensasjon av Si- eller Al-alkoksyder, gelering av partikulært eller kolloidalt Si- eller Al-oksyd, eller en kombinasjon av disse fremgangsmåtene. Fremstillingen av Si-holdige geler beskrives eksempelvis i WO 93/06044.

Det er fordelaktig å la den i trinn c) eller d) oppnådde gelen elde før overflatemodifisering for å forhøye gelfastheten. Eldingen av gelen finner generelt sted ved en temperatur fra 20°C inntil kokepunktet for den i gelen inneholdte væsken. Dreier det seg ved gelvæsken eksempelvis om vann, så finner eldingsprosessen generelt sted ved 20 til 90°C, fortrinnsvis 20 til 70°C, ved en pH-verdi fra 6 til 11, fortrinnsvis 6 til 9, i løpet av 1 minutt til 48 timer, spesielt 15 minutter til 24 timer.

Dersom det i trinn a) ble anvendt en vandig sol og pH-verdien ble forandret med en mineralsyre, bør gelen vaskes elektrolytfri med vann. Den i gelen inneholdte væsken kan i en vaskeprosess (trinn d)) byttes ut med den samme eller en annen væske. Inneholder gelen eksempelvis vann, er det fordelaktig å vaske gelen med protisk eller

aprotisk organisk oppløsningsmiddel inntil vanninnholdet av gelen er ≤ 5 vekt-%, fortrinnsvis ≤ 2 vekt-%.

Som organiske oppløsningsmidler anvendes derved generelt alifatiske alkoholer, etere, estere eller ketoner, samt alifatiske eller aromatiske hydrokarboner. Foretrukne oppløsningsmidler er metanol, etanol, aceton, tetrahydrofuran, eddiksyreetyler, dioksan, n-heksan, n-heptan og toluen. Man kan også anvende blandinger av de nevnte oppløsningsmidlene. Oppløsningsmiddelet må, med hensyn til det i trinn e) anvendte overflatemodifiserende stoffet, være i det vesentlige inert.

Trinnene a) til d) gjennomføres generelt ved en temperatur mellom frysepunktet for den i gelen inneholdte væsken og 70°C , imidlertid maksimalt ved koketemperaturen for den i gelen innholdte væsken.

Ved de i trinn e) anvendte overflatemodifiserende stoffene omsettes en stor andel av de hydrofile eller reaktive overflategruppene på poreoverflatene til hydrofobe eller til ytterligere kondensasjon uegnede overflategrupper.

Som følge av dette undertrykkes en ytterligere kondensasjon mellom grupper på forskjellige poreoverflater, henholdsvis kapillarkreftene reduseres ved endring av kontaktvinkelen mellom porevegg og væskemenisk for væsken hvorfra det tørkes.

Som opprinnelige overflategrupper opptre derved generelt grupper av formelen MOH eller MOR, hvorved M = Al eller Si og R = C₁-C₆-alkyl, fortrinnsvis metyl eller etyl.

Ved omsetning med overflatemodifiserende stoffer av generell formel R'_nMX_m erstattes de opprinnelige overflategruppene med inerte grupper av typen MR'_n. Derved er n og m hele tall større enn null, hvis sum tilsvarer valensen av M. R' er hydrogen eller en ikke reaktiv organisk, lineær, forgrenet, cyklisk, aromatisk eller heteroaromatisk rest, som f.eks. C₁-C₁₈-alkyl, fortrinnsvis C₁-C₆-alkyl, spesielt foretrukket metyl eller etyl, cykloheksyl eller fenyl; R' er uavhengig av hverandre like eller forskjellige og kan være brodannede. Videre er X halogen, fortrinnsvis Cl, eller en rest -OR'', -SR'' eller -NR''₂, hvorved R'' er en rettkjedet eller forgrenet, én- eller flere ganger, like eller forskjellig substituert alifatisk rest C₁ til C₁₈, hvori én eller flere CO₂-grupper kan være erstattet med -C $\equiv$ C-, -CH=CH-, -COO-, -O(C=O)-, -SiR'''₂-, -CO-, fenylendiyl og/eller inntil hver CH₂-enhet kan være erstattet med O eller NR''', hvorved R''' er fenyl, C₁-C₁₈-alkyl eller benzyl, eller R'' betyr en benzylrest eller fenylrest, som kan være substituert med 1 til 5 substituenten R', OH, OR', COOR', OCOR', SO₃H, SO₂Cl, F, Cl,

Br, NO₂ eller CN; i tilfelle av N kan R" uavhengig av hverandre være like eller forskjellige. Dersom m er minst to, så kan X uavhengig av hverandre være like eller brodannede. Det kan også anvendes blandinger av de overflatemodifiserende stoffene.

- 5 Fortrinnsvis anvendes silyleringsmidler av formelen R'_{4-n}SiCl_n eller R'_{4-n}Si(OR')_n med n = 1 til 3, hvorved R' har ovenstående betydning. Også silasaner er egnede. Fortrinnsvis anvender man metyltriklorsilan, dimetyldiklorsilan, trimetylklorsilan, trimetylmetoksysilan eller heksametyldisilasan.
- 10 Omsetningen gjennomføres generelt ved 20 til 100°C, fortrinnsvis 30 til 70°C, i midlertid maksimalt ved koketemperaturen for den i gelen inneholdte væsken.

- Fortrinnsvis kan den silylerte gelen i trinn f) vaskes med et protisk eller aprotisk oppløsningsmiddel, inntil det uomsatte overflatemodifiserende stoffet i det vesentlige er fjernet (restinnhold ≤ 1 vekt-%). Egnede oppløsningsmidler er derved de som er nevnt ved trinn d). Analogt er de der som foretrukne angitte oppløsningsmidlene foretrukket også her.
- 15

- I trinn g) tørkes den fiberforsterkede, overflatemodifiserte gelen ved temperaturer fra -30 til 200°C, fortrinnsvis 0 til 100°C, samt et trykk fra 0,001 til 20 bar, fortrinnsvis 0,01 til 5 bar, spesielt foretrukket 0,1 til 2 bar. Høyere temperaturer enn 200°C og/eller høyere trykk enn 20 bar er uten videre mulig, men er forbundet med overflødig omstendelighet og medfører ingen fordeler. Fordelen ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ligger i at ved tørkingen er temperaturer og trykk tilstrekkelige som for de vanlige oppløsningsmidlene ligger langt under deres kritiske temperaturer og/eller trykk. Tørkingen fortsettes generelt inntil gelen oppviser et oppløsningsmiddel-restinnhold på mindre enn 0,1 vekt-%.
- 20
- 25

Som tørkefremgangsmåter egner seg f.eks. kontakt- og konveksjonstørking.

- 30 Tørkingen av gelen kan akselereres betydelig ved anvendelse av dielektriske tørkefremgangsmåter, f.eks. mikrobølgetørking. For dette formålet blir oppløsningsmiddelet etter overflatemodifikasjonen i trinn f) om nødvendig byttet ut med et oppløsningsmiddel som godt absorberer mikrobølger, som f.eks. vann, etanol eller fortrinnsvis aceton.
- 35 Gelen lar seg så tørke raskt i en mikrobølgetørker.

Foretrukket er fremgangsmåten for fremstilling av fiberforsterkede SiO₂-xerogeler med porøsiteter større enn 60 volum-% og tettheter av xerogelmatriksen mindre enn 0,6 g/cm³, kjennetegnet ved at

- a) en vandig vannglassoppløsning (SiO₂-konsentrasjon ≤ 10 vekt-%, fortrinnsvis ≤ 7 vekt-%) innstilles på en pH-verdi ≤ 3, eksempelvis ved hjelp av en sur ionebytterharpiks eller en mineralsyre, og til den derved dannede kiselsyren tilsettes en base, generelt NH₄OH, NaOH, KOH, Al(OH)₃, og/eller kolloidal kiselsyre,
- b) fibere tilsettes,
- c) kiselsyren las polykondensere,
- d) den i trinn c) oppnådde fiberforsterkede gelen vaskes med et organisk oppløsningsmiddel inntil vanninnholdet av gelen er ≤ 5 vekt-%,
- e) den i trinn d) oppnådde gelen omsettes med et silyleringsmiddel,
- f) eventuelt vaskes den silylerte gelen med et organisk oppløsningsmiddel inntil restinnholdet av det uomsatte silyleringsmiddelet er ≤ 1 vekt-%, og
- g) den i trinn e) eller f) oppnådde silylerte gelen tørkes ved -30 til 200°C og 0,001 til 20 bar.

I trinn a) anvendes fortrinnsvis en sur ionebytterharpiks.

Som fibermateriale kan det anvendes uorganiske fibrer, som glassfibrer eller mineralfibrer, organiske fibrer, som polyesterfibrer, aramidfibrer, nylonfibrer eller fibrer av vegetabilsk opphav, samt blandinger av disse. Fibrene kan også være besjiktete, f.eks. polyesterfibrer, som er metallisert med et metall, som aluminium.

For å bedre dispergerbarhet av fibrene, henholdsvis fukting av florstoffet, kan fibrene være besjiktet med et egnet klister. Besjiktningen kan også tjene til en bedre tilbinding av gelen til fibrene.

Brannklassen av den fiberforsterkede xerogelen bestemmes av brannklassen av xerogelmatriksen og fibermaterialet. For å oppnå en gunstigst mulig brannklasse (tungt oppflammbar eller ubrennbar) av den fiberforsterkede xerogelen, bør fibrene bestå av ikke-brennbart materiale, som f.eks. mineral- eller glassfibrer, eller av tungt antenkelig materiale, som f.eks. melaminharpikser. Videre er det mulig å avspalte de organiske bestanddelene av xerogelmatriksen ved termisk behandling, uten at strukturen og dermed den termiske ledningsevnen av xerogelen forandres vesentlig.

For å oppnå en lavest mulig varmeledningsevne av den fiberforsterkede xerogelen, bør

- a) volumandelen av fibre utgjøre 0,1 til 30 %, fortrinnsvis 0,1 til 10 %, og
- b) varmeledningsevnen av fibermaterialet bør være så lav som mulig, fortrinnsvis < 1 W/mK.

5

Ved egnet valg av fiberdiameter og/eller -material kan strålingsbidraget til varmeledningsevnen reduseres og en høy mekanisk fasthet oppnås. Derved bør fiberdiameteren ved

- a) ikke-metalliserte fibrer fortrinnsvis utgjøre 0,1 til 30 μm og/eller ved
- 10 b) metaliserte fibrer fortrinnsvis 0,1 til 20 μm .

Strålingsbidraget kan videre reduseres ved at IR-uklare fibrer, f.eks. med sot svertede PET-fibrer anvendes. Strålingsbidraget til varmeledningsevnen kan reduseres ytterligere når solen før gelfremstilling tilsettes et IR-uklarhetsmiddel, f.eks. sot, titandioksyd, jern-
15 oksyd eller zirkoniumdioksyd.

Den mekaniske fastheten påvirkes videre ved lengden og fordelingen av fibre i xerogelen.

- 20 Fibrene kan f.eks. innføres som enkelte fibrer uordnet eller utrettet. Likeledes kan det anvendes florstoffer eller matter, hvorved også flere florstoffer eller matter kan være anbragt som sjikt over hverandre. I tilfelle sjiktdannelse av matter med en foretrukket retning er en endring av den foretrukne retningen av et sjikt til det neste fordelaktig. Anvendelsen av florstoffer eller matter medfører den fordel at ved sterk bøye-
25 belastning kan det riktignok oppstå riss i xerogelmatriksen, xerogelmatriksen brytes imidlertid ikke på grunn av florstoffet. Spesielt fordelaktig for oppløsningsmiddelbytte og tørking er fiberforsterkede gelplater med en tykkelse mellom 0,5 og 5 mm, idet varigheten for utbyggingen av oppløsningsmiddelet, henholdsvis tørketiden, i vesentlig grad bestemmes ved diffusjonen av oppløsningsmiddelet, henholdsvis oppløsnings-
30 middeldampen.

- De derved oppnådde fiberforsterkede xerogelene er hydrofobe når de ved overflate-modifikasjon påførte overflategruppene er hydrofobe, som f.eks. ved anvendelsen av trimetylklorsilan. Hydrofobisiteten kan i etterhånd reduseres, f.eks. ved oppvarming,
35 henholdsvis partiell pyrolyse.

Tykkere plater av fiberforsterkede xerogeler kan oppnås ved sammenføyning av tynne plater, f.eks. ved innføring i en egnet omhylling, ved klebing eller ved en egnet mekanisk forbindelse, som klemmer eller nåling.

- 5 Overflaten av den fiberforsterkede xerogelen kan kasjeres med for fagmannen kjente materialer, som f.eks. plastfolier, papir, papp, florstoffer eller vevnader.

De ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppnådde fiberforsterkede xerogelene egner seg på grunn av den lave varmeledningsevnen som varmeisolasjonsmaterialer.

- 10 Ved valg av egnede lysgjennomtrengelige fibrer, f.eks. glassfibrer, oppnår man en lysgjennomtrengelig, transparent xerogel som egner seg for transparent varmeisolasjon. Ved valget av det anvendte fibermaterialet kan bøyefastheten av platene derved varieres. Ved valg av egnede fibermaterialer og egnet fiberfordeling kan det derved, ved siden av den isolerende virkningen, oppnås dekorative effekter.

15

Videre kan de anvendes som lydabsorpsjonsmaterialer direkte, eller i form av resonansabsorpsjonsinnretninger, idet de oppviser en lav lydhastighet og en for massive materialer høy lyddempning.

- 20 Kort beskrivelse av figuren

Figur 1 viser en skjematisk skisse av en pore 1, som er ca. halvfull med hver av porevæske 2 og damp 4, den mellom væskemenisken og poreveggen 3 opptredende kontaktvinkelen θ og radius for poren r .

- 25 **Eksempel 1:**

Fra tetraetylorthosilikat (TEOS) ble det fremstilt forskjellige fiberforsterkede xerogeler ved følgende fremgangsmåte:

100 ml TEOS, 100 ml etanol, 7,98 ml destillert vann og 0,33 ml 1M HCl ble

- 30 sammenblandet og kokt under tilbakesløp i 1,5 til 2 timer.

10 deler av solen ble blandet med én del av en 0,5 molar NH_4OH -oppløsning og helt i petriskåler over de deri liggende steinullfibrene. Steinullen ble kuttet ut fra en handelsvanlig isolermatte. Mengden var så stor at fibrene akkurat ble dekket. Geleringstiden
35 utgjorde ca. 20 minutter. Prøvene ble deretter lukket tett. Eldingen av gelen ble tilveiebragt ved 24 timers varmebehandling ved 50°C .

Den eldede, til romtemperatur avkjølte gelen ble tilsatt i etanol og deretter oppvarmet 1 time til 50°C. Denne prosessen ble gjentatt ytterligere to ganger med frisk etanol og deretter én gang med n-heksan. Deretter ble n-heksanen byttet ut ytterligere tre ganger og prøven ble lagret i ytterligere 24 timer ved 50°C.

5

Den fuktige gelen ble deretter blandet med 10 vekt-% trimetylklorasilan (TMCS) og lagret i 24 timer ved 50°C. Deretter ble TMCS-restene utvasket to ganger, med n-heksan, hver gang 1 time ved 50°C.

- 10 Tørkingen foregikk så i tre trinn over i ethvert tilfelle 24 timer ved 37°C, 50°C og 140°C.

Tabell 1 viser resultatene av forsøkene. Varmedningsevnen ble målt med en varmetrådmetode (O. Nielsson, G. Rüschpöhler, J. Gross, J. Fricke, High

- 15 Temperatures-High Pressures, 21 (1989), 267-274), modulen og bruddspenningen med en trepunkt-bøymetode (f.eks. G.W. Scherer, S.A. Pardenek, R.M. Swiatek, J. Non-Crystalline Solids, 107 (1988), 14-22). Den fiberforsterkede xerogelen ble ikke brutt ved trepunkt-bøymålingen ved en bestemt spenning, men ble derimot deformert ved høye laster bare irreversibelt.

20

Eksempel 2:

Forsøkene ble gjennomført som i eksempel 1, hvorved fibermaterialet var Hoechst aramid-(HMA)-kortsnitt med 2 mm lengde. Resultatene er sammenfattet i tabell 1. Den

25 fiberforsterkede xerogelen ble ikke brutt ved trepunkt-bøymålingen ved en bestemt spenning, men ble derimot ved høye laster deformert bare irreversibelt.

Eksempel 3:

- 30 Forsøkene ble gjennomført som i eksempel 1, hvorved det som fibermateriale ble anvendt et polyesterflorstoff (PET) av i ethvert tilfelle 50 % "Tevira 290" med 0,9 dtex og 1,7 dtex med en tetthet på 15 kg/m³, nålet med 150 stikk/cm². Resultatene er sammenfattet i tabell 1. Den fiberforsterkede xerogelen ble ikke brutt ved trepunkts-bøymålingen ved en bestemt spenning, men deformerte seg derimot bare irreversibelt
- 35 ved høye laster.

Eksempel 4:

Forsøkene ble gjennomført som i eksempel 1, hvorved det som fibermateriale ble anvendt et polyesterflorstoff "TREVIRA SPUNBOND" med en flatevekt på 70 kg/m³.

- 5 Resultatene er sammenfattet i tabell 1. Den fiberforsterkede xerogelen ble ikke brutt ved trepunkt-bøymålingen ved en bestemt spenning, men deformerte seg derimot bare irreversibelt ved høye laster.

Eksempel 5:

10

Forsøkene ble gjennomført som i eksempel 1, nå bare med glassfiber, resultatene er sammenfattet i tabell 1. Den fiberforsterkede xerogelen ble ikke brutt ved trepunkt-bøymålingen ved en bestemt spenning, men deformerte seg derimot ved høye laster bare irreversibelt.

15

Eksempel 6:

1 l av en natrium-vannglassoppløsning (med et innhold på 8 vekt-% SiO₂ og et Na₂O:SiO₂ vektforhold på 13,3) ble omrørt sammen med 0,5 l av en sur ione-
20 bytterharpiks (styrendivinyllbenzenkopolymer med sulfonsyregrupper, handelsvanlig under betegnelsen "Duolite C20") inntil pH-verdien av den vandige oppløsningen utgjorde 2,7. Deretter ble ionebytterharpiksen frafiltrert og den vandige oppløsningen ble med 0,5 molar NH₄OH-oppløsning innstilt på en pH-verdi på 4,8.

- 25 I den gelerbare oppløsningen ble det så innført et polyesterflorstoff av hver gang 50 % "TREVIRA 290" med 0,9 dtex og 1,7 dtex med en tetthet på 15 kg/m³, nålebundet med 150 stikk/cm². Andelen av florstoffet utgjør 5 volum-% relativt til gelen.

Deretter lot man den dannede gelen elde ytterligere 24 timer ved 50°C. Det i gelen
30 inneholdte vannet ble først ekstrahert med 3 l etanol. Deretter ble etanolen byttet ut med 3 l n-heptan. Den heksanholdige gelen ble silylert med trimetylklorasilan (TMCS) (0,05 TMCS pr. gram våt gel), deretter igjen vasket med 0,5 l n-heksan. Tørkingen av gelen foregikk i luft (3 timer ved 40°C, deretter 2 timer ved 50°C og 13 timer ved 150°C).

- 35 Den fiberforsterkede xerogelen ble ikke brutt ved trepunkt-bøymålingen ved en bestemt spenning, men ble derimot bare deformert irreversibelt ved høye laster. Elastisitetsmodulen utgjorde 2 mPa.

Eksempel 7:

Forsøkene ble gjennomført som i eksempel 6, men bare med glassfibrer. Den fiber-
5 forsterkede xerogelen ble ikke brutt ved trepunkt-bøymålingen ved en bestemt
spenning, men ble derimot ved høye laster bare deformert irreversibelt. Elastisitets-
modulen utgjorde 10 mPa.

Eksempler 8 til 11:

10

Det ble fremstilt geler som i eksempler 1 til 4. Før tørkingen ble det gjennomført en
oppløsningsmiddelbyttning med etanol. Prøvene ble deretter tørket med mikrobølger ved
en ytelse på 50 W i en ovn fra firma El-A, München. Det inntrådte ingen volum-
krympning. Tabell 2 viser de for tørkingen nødvendige tørketidene.

15

Tabell 1: Eksperimentelle resultater for varmeledningsevne og modul av fiberforsterkede TEOS-xerogeler

Eks.	Fibermateriale	Volumandel for fibre [%]	Tetthet [kg/m ³]	Varmelednings- evne [mW/mK]	Elastisitet- modul [mPa]	Bruddspenning [mPa]
1	steinull	5	157	23	4	x
2	HMA-kortsnitt, 2 mm	5	184	21	2	x
3	PET florstoff, 150 stikk/cm ² , 15 kg/m ³	1,4	200	20	2	x
4	PET- "Trevira Spunbond"	5	250	33	20	x
5	Glassfibrer	2	180	18	8	x

x = Det inntrådte bare irreversibel deformasjon under rissdannelse, men ingen brudd.

312828

Tabell 2: Eksperimentelle resultater for tørkingen av EOS-xerogeler med mikrobølger fra etanol ved 50 W ytelse

Eks.	Fibermateriale	Tykkelse av prøvene [mm]	Tørketid [min.]	Tetthet [kg/m ³]	Restfuktighet [%]	Volumkrympning [%]
8	steinull	6	110	160	0,82	0
9	HMA-kortsnitt, 2 mm	7	55	181	0,00	0
10	PET florstoff, 100 stikk/cm ² , 19 kg/m ³	3	40	203	1,06	0
11	PET-"Trevira Spunbond" 70 kg/m ³	3	30	177	0,00	0

Eksempel 12:

Det ble fremstilt en gel som i eksempel 3. Før tørkingen ble det gjennomført nok en oppløsningsmiddelbytting med etanol. Tørkingen foregikk med en til 80°C oppvarmet nitrogenstrøm i en tørketid på 60 minutter. Følgende karakteristiske data ble oppnådd for den tørkede, fiberforsterkede xerogelen:

Tykkelse av prøven	: 3 mm
Tetthet	: 170 kg/m ³
10 Restfuktighet	: 1,6 %
Volumkrympning	: 2 %

Eksempel 13:

15 På basis av vannglass ble det fremstilt xerogelplater ved følgende fremgangsmåte:
Et glassfiberflorstoff med en flatevekt på 300 g/m² og en tykkelse på 3 mm ("PolyMat"-glassnålematte type G300 fra firma Schuller, Wertheim) ble utglødet ved 500°C i 1 time.
1 l av en natrium-vannglassoppløsning (med et innhold på 8 vekt-% SiO₂ og et Na₂O:SiO₂ vektforhold på 1:3,3) ble sammen med 0,5 l av en sur ionebytterharpiks
20 (styrendivinybenzenkopolymer med sulfonsyregrupper, handelsvanlig under navnet "Duolite C20"), omrørt inntil den vandige oppløsningen hadde nådd en pH-verdi på 2,7.
Deretter ble ionebytterharpiksen frafiltrert og den vandige oppløsningen ble med 1 molar NaOH-oppløsning bragt til en pH-verdi på 4,8.

25 Florstoffet ble anbragt i en form og overhelt med solen, slik at florstoffet var helt dekket med sol. Formen ble deretter lukket tett og lagret i et tørkeskap i 5 timer ved 85°C.

Platen ble så vaskst med aceton inntil vanninnholdet lå under 0,5 vekt-%. Den fuktige gelen ble blandet med 10 vekt-% trimetylklorsilan (TMCS) og lagret i 24 timer ved
30 romtemperatur. Deretter ble den vasket ytterligere seks ganger med aceton. Tørkingen foregikk i to trinn, 24 timer ved 50°C og 850 mbar trykk, deretter 12 timer ved 140°C og 50 mbar trykk.

Tettheten av komposittmaterialet utgjorde 0,25 g/cm³. Varmedningsevnen ble bestemt
35 som i eksempel 1. For varmedningsevnen ble det oppnådd en verdi på 17 mW/mK.
Xerogelplatene brakk ikke ved trepunkt-bøymåling ved en bestemt spenning, men ble derimot deformert bare irreversibelt ved høye laster.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av fiberforsterkede xerogeler med porøsiteter større enn

5 60 volum-% og tettheter av xerogelmatriksen mindre enn $0,6 \text{ g/cm}^3$, k a r a k -
t e r i s e r t v e d a t

- a) det fremstilles en sol,
- b) solen tilsettes fibrer,
- c) den i b) oppnådde solen overføres til en gel,
- 10 d) eventuelt utbyttes den i gelen inneholdte væsken,
- e) gelen omsettes med ett eller flere overflatemodifiserende stoffer på en slik måte
at en så stor andel av overflategruppene av gelen erstattes med grupper av det
overflatemodifiserte stoffet at en ytterligere kondensasjon mellom overflate-
gruppene på forskjellige poreoverflater undertrykkes i stor grad og/eller ved
15 endring av kontaktvinkelen mellom poreoverflate og væske hvorfra det tørkes
reduseres kapillarkreftene,
- f) eventuelt byttes den i gelen inneholdte væsken ut og
- g) den resulterende gelen tørkes ved en temperatur under den kritiske temperaturen
for den i gelen inneholdte væsken, og et trykk på $0,001 \text{ bar}$ inntil damptrykket
20 for denne væsken ved denne temperaturen.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t man

lar den i trinn c) eller d) oppnådde gelen elde ved en temperatur på 20°C inntil koke-
25 punktet for den i gelen inneholdte væsken.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
at gelen i trinn e) omsettes med minst ett overflatemodifiserende stoff av generell formel

30 R'_nMX_m , hvori R' betyr hydrogen eller en ikke-reaktiv organisk, lineær, forgrenet,
cyklisk, aromatisk eller heteroaromatisk rest, hvorved R' uavhengig av hverandre er like
eller forskjellige, $M = \text{Al}$ eller Si , X er et halogen eller en rest $-\text{OR}''$, $-\text{SR}''$ samt $-\text{NR}''_2$,
hvorved R'' betyr en rettkjedet eller forgrenet, én- eller flere ganger, likt eller forskjellig
substituert alifatisk rest C_1 til C_{18} , hvori én eller flere CO_2 -grupper kan være erstattet
35 med $-\text{C} \equiv \text{C}-$, $-\text{CH} = \text{CH}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{O}(\text{C} = \text{O})-$, $-\text{SiR}'''_2-$, $-\text{CO}-$, fenyldiyl og/eller
inntil hver CH_2 -enhet er erstattet med O eller NR''' , hvorved R''' er lik fenyl, C_1 - C_{18} -
alkyl eller benzyl, eller R'' betyr en benzylrest eller fenylrest, som kan være substituert

med 1 til 5 substituenten R', OH, OR', COOR', OCOR', SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ eller CN; og i tilfelle av N er R'' uavhengig av hverandre være like eller forskjellige, n og m er hele tall større enn null, hvis sum tilsvarer valensen av M, hvorved for $m \geq 2$ X uavhengig av hverandre kan være like eller forskjellige.

5

4.

Fremgangsmåte for fremstilling av fiberforsterkede SiO₂-xerogeler ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d a t

- 10 a) en vandig vannglassoppløsning innstilles på en pH-verdi ≤ 3 , og til den derved dannede kiselsyren tilsettes en base,
 b) fibere tilsettes,
 c) kiselsyren las polykondensere,
 d) den i trinn c) oppnådde fiberforsterkede gelen vaskes med et organisk
 15 oppløsningsmiddel inntil vanninnholdet av gelen er ≤ 5 vekt-%,
 e) den i trinn d) oppnådde gelen omsettes med et silyleringsmiddel,
 f) eventuelt vaskes den silylerte gelen med et organisk oppløsningsmiddel inntil restinnholdet av det uomsatte silyleringsmiddelet er ≤ 1 vekt-%, og
 g) den i trinn e) eller f) oppnådde silylerte gelen tørkes ved -30 til 200°C og 0,001
 20 til 20 bar.

5.

Fremgangsmåte ifølge minst ett av kravene 1 til 4, k a r a k t e r i -
 s e r t v e d a t gelen i trinn g) tørkes ved en dielektrisk fremgangsmåte.

25

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
 gelen tørkes ved hjelp av mikrobølger.

30

7.

Fremgangsmåte ifølge minst ett av kravene 1 til 6, k a r a k t e r i -
 s e r t v e d a t volumandelen av fibre utgjør 0,1 til 30 %.

8.

Fremgangsmåte ifølge minst ett av kravene 1 til 7, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at fiberdiameteren utgjør

- a) ved ikke-metalliserte fibrer 0,1 til 30 μm og/eller
- 5 b) ved metalliserte fibrer 0,1 til 20 μm .

9.

Fremgangsmåte ifølge minst ett av kravene 1 til 8, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at solen i trinn a) eller b) tilsettes et IR-uklarhetsmiddel.

10

10.

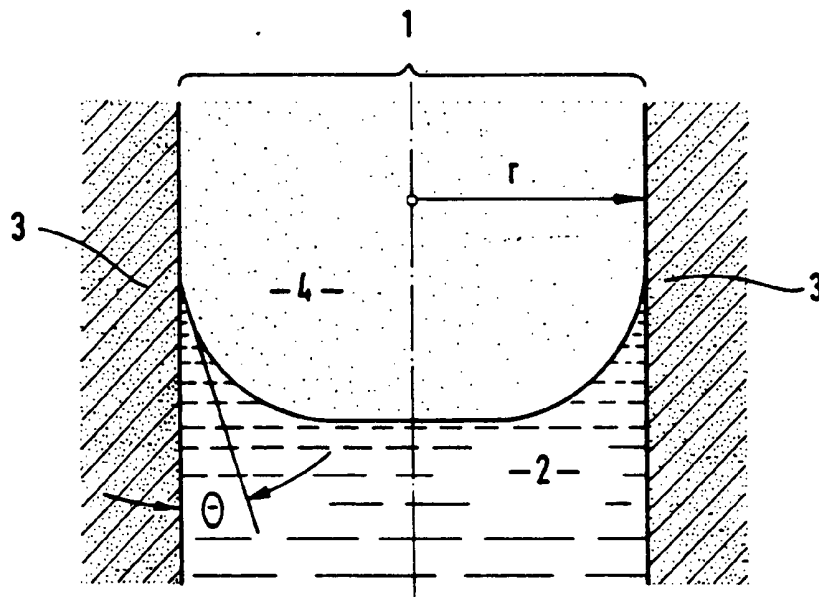
Fremgangsmåte ifølge minst ett av kravene 1 til 9, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at fibre anvendes i form av florstoffer eller matter.

15 11.

Fremgangsmåte ifølge minst ett av kravene 1 til 10, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at de enkelte fibre anvendes uordnet eller utrettet.

12.

- 20 Anvendelse av de ved fremgangsmåten ifølge minst ett av kravene 1 til 11 fremstilte,
fiberforsterkede xerogelene som varmeisolasjonsmateriale og/eller lydabsorpsjons-
materiale.

***Fig. 1***